

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-273308

(43) 公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 1 B 31/02

1 0 1

C 0 1 B 31/02

1 0 1 Z

B 0 1 J 19/12

B 0 1 J 19/12

H

D 0 1 F 9/127

D 0 1 F 9/127

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-93065

(22) 出願日

平成9年(1997)3月27日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 阿知波 洋次

東京都多摩市永山5-6-9

(72) 発明者 真庭 豊

神奈川県相模原市小山2-11-1-214

(72) 発明者 片浦 弘道

神奈川県相模原市橋本4-11-10-305

(72) 発明者 鈴木 信三

神奈川県川崎市多摩区中野島6-23-14

コートフローラル205

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 単原子層カーボンナノチューブの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 単原子層のカーボンナノチューブの径をコントロールする方法を提供する。

【解決手段】 カーボンロッドにレーザーを照射する、単原子層カーボンナノチューブのレーザー蒸発法による製造方法において、非照射部のカーボンロッドの雰囲気温度を変えることにより、又はカーボンロッド中の触媒金属種を変えることにより、ナノチューブの径をコントロールする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンロッドにレーザーを照射する、単原子層カーボンナノチューブのレーザー蒸発法による製造方法において、非照射部のカーボンロッドの雰囲気温度とカーボンナノチューブの径の相関関係に基づき、該雰囲気温度を変えることにより、該ナノチューブの径をコントロールすることを特徴とする単原子層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 カーボンロッドにレーザーを照射する、単原子層カーボンナノチューブのレーザー蒸発法による製造方法において、カーボンロッド中の触媒金属種とカーボンナノチューブの径の相関関係に基づき、該触媒金属種を変えることにより、該ナノチューブの径をコントロールすることを特徴とする単原子層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2のいずれかに記載の製造方法で得られた単原子層カーボンナノチューブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブの製造方法に係わるものである。本発明の製造方法は、雰囲気温度又はカーボンロッド中の金属触媒種を変えることで、単原子層のカーボンナノチューブの繊維径をコントロールできる点が最大の特徴であり、繊維径が制御された単原子層のカーボンナノチューブとして、エレクトロニクス分野等で好適に使用される。

【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブは1991年に発見され(Nature, 354, (1991) 56)で以来、1次元ワイヤ、触媒などの種々の潜在的な応用が期待される新しい材料として期待されている。数個以上の円筒状黒鉛層が同心円状に形成された通常のカーボンナノチューブは、円筒の大きさが一定ではなく、電気特性や化学特性に大きなばらつきがあった。そこで、チューブの形状が単層に制御された単原子層カーボンナノチューブの製造方法が特開平7-197325号公報で提案されている。具体的には、アーク放電法によるカーボンナノチューブの製造方法において、放電電極の一方に炭素を、他方の電極に金属(Fe、Co、Ni等の遷移金属)と炭素の混合物を用い、原料ガスに炭化水素を用いることにより、単原子層カーボンナノチューブが製造されている。

【0003】最近になり、Smalleyらのグループが、アーク放電法ではなく、レーザー蒸発法で、高収率で単原子層カーボンナノチューブを製造している。具体的には、触媒金属としてNi/Co=1/1の入った

(各1.2wt%)カーボンロッドを使い、電気炉内ダブルレーザー蒸発法で、ロープ状単原子層カーボンナノチューブを非常に高い収率で得ている(A. Thess et al., Science 273 (1996) 4

83)。しかしながら、単原子層カーボンナノチューブの収率は向上しても、単原子層のカーボンナノチューブの径をコントロールすることはできなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、カーボンナノチューブのレーザー蒸発法による製造方法において、非照射部のカーボンロッドの雰囲気温度又は触媒金属種が、単原子層カーボンナノチューブの径と相関関係を有することを発見し、かかる関係に基づき、雰囲気温度又は触媒金属種を変えることにより、単原子層カーボンナノチューブの径をコントロールすることができることを発見し本発明に到達した。

【0005】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、カーボンロッドにレーザーを照射する単原子層カーボンナノチューブのレーザー蒸発法による製造方法において、非照射部のカーボンロッドの雰囲気温度とカーボンナノチューブの径の相関関係に基づき、該雰囲気温度を変えることにより、該ナノチューブの径をコントロールすることを特徴とする単原子層カーボンナノチューブの製造方法、あるいは、カーボンロッド中の触媒金属種とカーボンナノチューブの径の相関関係に基づき、該触媒金属種を変えることにより、該ナノチューブの径をコントロールすることを特徴とする単原子層カーボンナノチューブの製造方法、及び上記いずれかの方法で製造された単原子層カーボンナノチューブに存する。

【0006】以下、本発明をより詳細に説明する。本発明の最大の特徴は、カーボンナノチューブのレーザー蒸発法による製造方法において、非照射部のカーボンロッドの雰囲気温度あるいはカーボンロッド中の触媒金属種を変えることにより、単原子層カーボンナノチューブの繊維径をコントロールする点にある。

【0007】具体的には、カーボンナノチューブのレーザー蒸発法による製造方法において、非照射部のカーボンロッドの雰囲気温度を下げるか、あるいは、カーボンロッド中の触媒金属を例えばNi/CoからRh/Pdに変えることにより、単原子層カーボンナノチューブの繊維径を小さくすることができる。本発明の製造方法は、上記2つのパラメーターの組み合わせで、単原子層カーボンナノチューブの繊維径を自由にコントロールできる画期的な製造方法である。

【0008】図1に本発明の製造装置の概略図を示す。本装置は、1:電気炉、2:カーボンロッド、3:Nd-YAGレーザー532nm、4:Arガス導入部、5:真空ポンプ排気部、6:石英管、7:真空チャンバー、8:圧力計、9:バルブ、10:レンズから構成されている。本発明で使用する不活性ガスとしては、Arが効果的であるが、これらのガス以外にも、He、Ne、Xe、Kr、Rnなどのガスを用いることができ

る。圧力は、100～2500 Torr が好ましい。特にArの場合は、200～600 Torr が最適であり、He等の低分子量ガスの場合は、圧力を高くすることにより、収率を維持することができる。

【0009】本発明で使用するレーザーは、特に限定するものではないが、波長が11μm～250nm範囲のレーザーであれば良く、Nd-YAG、CO₂、エキシマレーザー等が好適に使用される。エネルギー密度は、100～2000mJ/cm² が好適である。レーザー照射は連続でも製造できないわけではないが、パルス

発振させた方が収率の点が好ましい。これは連続照射した場合には、成長中のナノチューブにレーザーが照射され破壊されるためと推定される。

【0010】本発明で使用するカーボンロッドは、炭素と触媒金属からなる。カーボンロッドは常法によって製造でき、例えばグラファイトパウダー等の市販の炭素粉と触媒金属を、グラファイトセメントやフェノール樹脂のようなバインダーと共に焼成することによって得ることができる。

【0011】カーボンロッド中の触媒金属としては、Ni、Co、Rh、Pdが好ましく、特に限定するものではないが、NiとCoを、Rh：Pdを混ぜたものや、Ni、Co、Rhを単独で添加したものが好適に使用される。触媒金属を混ぜ合わせて使用する場合、混合比率としては、特に限定するものではないが、収率の観点からは1：1が好ましい。もちろん所望のチューブ径を得るために1：1以外の割合にすることは充分考えられる。なおPd単独では、単原子層カーボンナノチューブは生成しないので、Rhと適当な割合に混ぜて使用することが好ましい。触媒金属の添加量は、各々0.05～2.0atomic%が好ましい。

【0012】雰囲気温度は、好ましくは、600～1500℃であり、更に好ましくは、100～1300℃である。600℃以下及び1500℃以上では、カーボンナノチューブの収率が極端に低下し、現実的ではない。同一金属触媒を用いた場合、非照射部のカーボンロッドの雰囲気温度が低いほど、単原子層カーボンナノチューブの繊維径は小さくなる。ここで非照射部とするのは、照射部だとレーザー光の影響で温度が平衡に達しないからである。また、同一温度で生成させた場合、カーボン

ロッド中の触媒金属種をNi、Ni/Co、Co、Rh、Rh/Pdと変えると、その順に繊維径は小さくなることを見出した。

【0013】したがって、原子量の大きな触媒金属を用いるか、雰囲気温度を低くすることにより、単原子層カーボンナノチューブの繊維径を小さくすることができる。つまり、触媒金属種と雰囲気温度を変えることで、単原子層カーボンナノチューブのチューブ径をコントロールできるわけである。本発明の製造方法は、上記2つのパラメーターの組み合わせで、単原子層カーボンナノ

チューブの繊維径を自由にコントロールできる画期的な製造方法であり、本発明の製造方法で得られた繊維径の制御された単原子層カーボンナノチューブは、エレクトロニクス分野等で好適に使用される。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、下記実施例により限定されるものではない。

(実施例1) 図1に装置の概略図を示す。グラファイト粉(株)ニラコ製)及び、Ni/Coの金属粉(株)ニラコ製)を混ぜ、グラファイトセメント(株)ニラコ製)で固め、Ar雰囲気中で1200℃にて熱処理を施して、カーボンロッドを作製した。電気炉中においた石英管内に、Ni/Co=1：1で、各0.6atomic%添加したカーボンロッド(6mmφ×30mm)を置き、Ar雰囲気とし、圧力を500Torr、雰囲気温度を1200℃とした。波長532nm、エネルギー密度300mJ/cm²、10Hzのパルス光のNd-YAGレーザー(スペクトラフィジックス社製)をこのカーボンロッドにスポットサイズ6mmφで照射した。管壁に付着した生成物を回収し、TEM観察及び励起光源としてアルゴンイオンレーザー488nm、20mWを用いラマン分光測定を実施した。図3にTEM写真を示すが、単原子層カーボンナノチューブであることがわかる。ラマンスペクトルを図2に示す。チューブの径を、Science vol. 275 1997 p187-191記載のラマン分光法によるピーク位置とチューブ径の関係により見積り、チューブ径の分布が11Å付近にピークをもつことがわかった。

【0015】(実施例2) 雰囲気温度を1000℃とした以外は、実施例1と同様にして、実験を行ったところ、チューブ径の分布は、10Å付近がピークであることがわかった。

(実施例3) 雰囲気温度を1300℃とした以外は、実施例1と同様にして、実験を行ったところ、チューブ径の分布は、13.5Å付近がピークであることがわかった。

【0016】(実施例4) 触媒金属をRh/Pd=1：1とし、各1.2atomic%添加したカーボンロッドを用い、雰囲気温度を1000℃とした以外は、実施例1と同様にして、実験を行ったところ、チューブ径の分布は、7.8Å付近がピークであることがわかった。

(実施例5) 雰囲気温度を1200℃とした以外は、実施例4と同様にして、実験を行ったところ、チューブ径の分布は、9.0Å付近がピークであることがわかった。

【0017】(実施例6) 雰囲気温度を1300℃とした以外は、実施例4と同様にして、実験を行ったところ、チューブ径の分布は、11.0Å付近がピークであることがわかった。

(実施例7) 触媒金属をRhとし、0.6 atomic %添加したカーボンロッドを用い、雰囲気温度を1200℃とした以外は、実施例1と同様にして、実験を行ったところ、チューブ径の分布は、10.5 Å付近がピークであることがわかった。

【0018】

【発明の効果】 上記特徴を有する本発明の製造方法で得られた繊維径の制御された単原子層カーボンナノチューブは、エレクトロニクス分野等で好適に使用され、多大な工業的利益を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明で用いたカーボンナノチューブの製造装置を説明する図である。

【図2】 図2は本発明の実施例の結果得られたカーボンナノチューブの直径の測定に用いたラマン分光の測定結

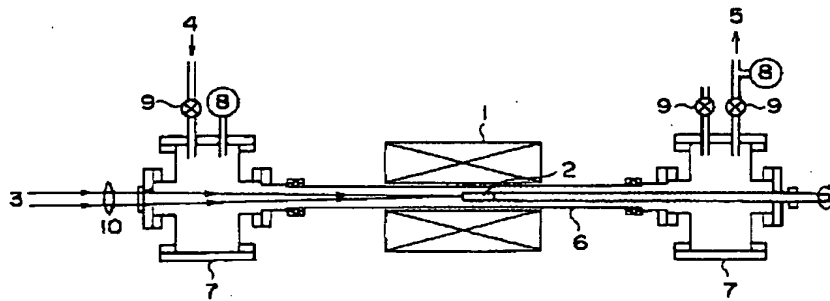
果を示す図である。

【図3】 図3は実施例1で得られた単原子層カーボンナノチューブの繊維形状を示す顕微鏡写真(TEM写真)である。

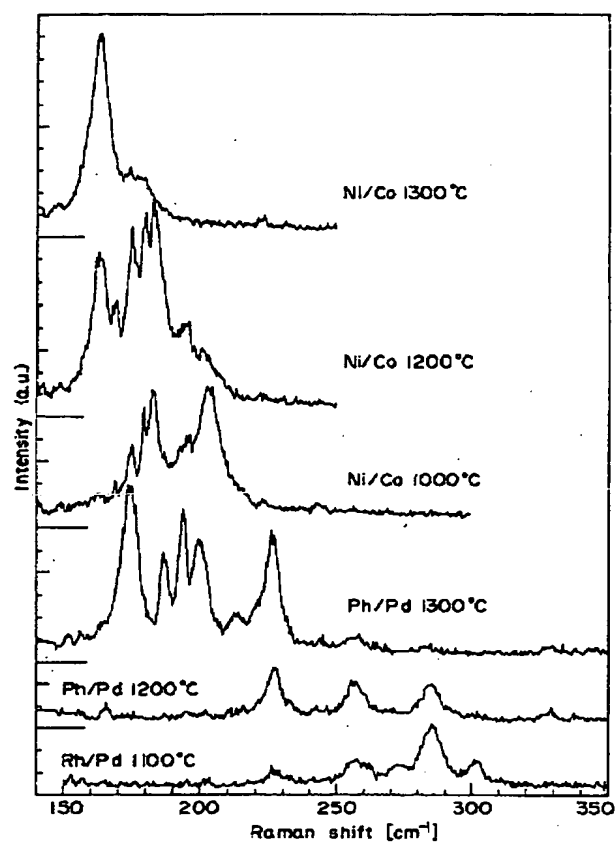
【符号の説明】

- | | |
|----|------------|
| 1 | 電気炉 |
| 2 | カーボンロッド |
| 3 | Nd-YAGレーザー |
| 4 | Arガス導入部 |
| 10 | 5 真空ポンプ排気部 |
| 6 | 石英管 |
| 7 | 真空チャンバー |
| 8 | 圧力計 |
| 9 | バルブ |
| 10 | レンズ |

【図1】



【図2】



【図3】

画面代用写真

